

河川水中のダイオキシン類発生源の推定

堤克裕 清水明

1 目的

ダイオキシン類は、物の燃焼や一部の農薬などの様々な発生源から自然環境中に放出されて拡散するが、分解されにくく、土壌や水環境中に長期にわたって残留することが知られている。現在、焼却等施設の構造基準や排出基準によってダイオキシン類の発生量は抑制されているが、過去に使用された農薬（ペンタクロロフェノール（以下 PCP）、クロルニトロフェン（以下 CNP））の製造時の副産物として生成したと考えられるダイオキシン類が、県内の公共用水域から比較的高い濃度で検出されることがある¹⁾。

県内の公共用水域においては、2000（平成 12）年度からダイオキシン類の常時監視が行われており、今回指標異性体法²⁾³⁾により河川におけるダイオキシン類発生源寄与割合を推算し、その時系列的な推移を調査するとともに、河川流域の特徴と発生源の関係を考察した結果を報告する。

指標異性体法は、ダイオキシン類の測定データについて、指標となる異性体の実測濃度から、焼却炉等の燃焼過程で生成するもの、PCP の製造時に、又は CNP の製造時にそれぞれ不純物として生成するもの、PCB 製品に起因するものの 4 発生源の寄与割合を毒性等量（TEQ）ベースで推算する手法である。

2 推定方法等

2・1 推定に使用したデータ

2002（平成 14）年度、2007（平成 19）年度、2012（平成 24）年度、2017（平成 29）年度及び 2022（令和 4）年度の公共用水域（河川）のダイオキシン類測定データについて指標異性体法による解析を行い、発生源（燃焼、PCP、CNP、PCB）の寄与割合を推算した。

なお、指標異性体法の解析時に推算された総毒性等量（品質管理 TEQ）の値が実測濃度から算出された総毒性等量（Total-TEQ）の値に対して、割合として 0.76

～1.21 の範囲外となったデータは解析の信頼度が低い、又は 4 発生源以外の発生源が大きく影響した可能性が考えられる⁴⁾ ことから、推定の対象からは除外した。

各年度の対象地点数及びデータ数は表 1 のとおり。なお、同年度に複数回測定を実施している地点があるため、測定データ数と測定地点数は一致しない。

表 1 地点数及びデータ数

年度	地点数	全データ数	除外データ数	対象データ数
2002(平成 14)	57	84	25	59
2007(平成 19)	58	98	17	81
2012(平成 24)	48	83	6	77
2017(平成 29)	36	36	2	34
2022(令和 4)	33	53	10	43
合計	84	354	60	294

2・2 推定方法

2・2・1 各年度における主な発生源の割合

主な発生源の推移を検討するため、全対象データについて、それぞれ寄与割合が最も高いと推算された発生源をその測定データにおける主な発生源と推定し、年度毎に主な発生源の割合を整理した。

2・2・2 同一地点における発生源寄与割合の推移

同一地点における発生源の時系列的推移を検討するため、2002 年度から 2022 年度までの 20 年間を通じて測定データがある 20 地点について、2・2・1 と同様に主な発生源の割合を整理するとともに、推算された発生源の寄与割合及び Total-TEQ の推移について整理した。

対象とした 20 地点の、河川の水質測定計画の区分及び流域の特徴は表 2 のとおり。測定地点の水質に影響を及ぼすと考えられる市街地、水田、畑地について、流入する支川を含めた流域の航空写真により判断し、それぞれ規模別に記号で示した。なお、それらが離れ

た位置に複数見られる場合は、それぞれについて記号を示した。

また、上記期間を通じて測定データはあるが 2002 年度の測定データがない 1 地点については 2001 年度の測定データ、2022 年度の測定データがない 3 地点については 2021 年度の測定データを代替として使用し、それぞれ 21 年間及び 19 年間を対象とした。

表 2 対象とした 20 地点の区分及び流域の特徴

地点No.	水質測定計画の区分	市街地	水田	畑地
1	利根川流入河川	○□	●○	○
2	九十九里海域流入河川	●◎□	●○	◎
3	九十九里海域流入河川	●◎□	●○	●
4	九十九里海域流入河川	◎□	●○	○
5	利根川流入河川	◎	◎○	◎
6	利根川流入河川	○□	○	○
7	利根川流入河川	□	●○	○
8	九十九里海域流入河川	□	●○	◎
9	九十九里海域流入河川	◎○□	●◎○	●◎
10	九十九里海域流入河川	●○□	●○	◎
11	利根川流入河川	●□	◎	◎
12	利根川流入河川	□	○	●
13	東京湾内房流入河川	○□	●○	○
14	利根川流入河川	◎○□	●○	○
15	九十九里海域流入河川	○□	●○	●
16	九十九里海域流入河川	◎□	◎○	
17	利根川流入河川	●◎○□	●◎○	◎○
18	利根川流入河川	●◎	◎	◎
19	利根川流入河川	●□	●	●
20	江戸川流入河川	●		

凡例：●大規模、◎中規模、○小規模、□小集落(市街地のみ)

3 推定結果

3・1 各年度における主な発生源の割合

主な発生源と推定された測定データ数の割合を年度毎に示したグラフは図 1 のとおりであり、各年度とも主な発生源が PCP 由来と推定された測定データが大部分を占める。経年変化を見ると、2002 年度及び 2007 年度は、燃焼由来と推定されたデータが 35%程度であるのに対して PCP 由来と推定されたデータが 60%程度であった。2012 年度及び 2017 年度では燃焼由来と推定されたデータが 6%程度と割合を減らし、PCP 由来と推定されたデータが 90%程度であった。2022 年度では燃焼由来と推定されたデータが 2.3%とさらに割合を減らし、PCP 由来と推定されたデータが 95.3%とほとんどの割合を占めた。

また、CNP 由来と推定されたデータは各年度とも約 2~4%であり、PCB 由来と推定されたデータは全期間を通じてなかった。

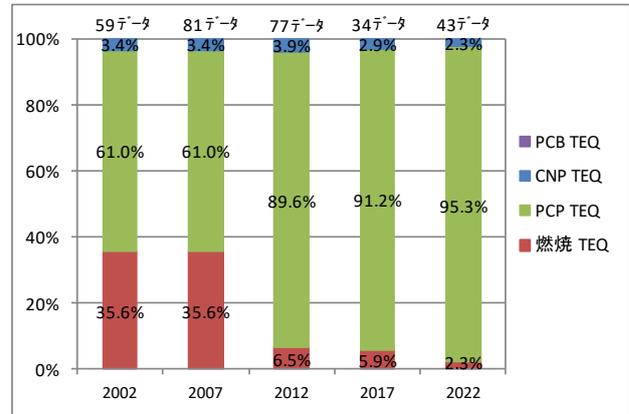


図 1 各年度の主な発生源の割合

3・2 同一地点における発生源寄与割合の推移

3・2・1 主な発生源割合の推移

3・1 と同じ方法で 20 地点のデータを整理したところ、主な発生源の割合は図 2 のとおりであった。概ね図 1 と似た傾向であったが、2007 年度のみ図 1 と異なり、燃焼由来と推定されたデータが 3.4%と割合を減らし、PCP 由来と推定されたデータが 93.1%であった。図 1 では 2002 年度及び 2007 年度は測定地点数が多かったことから、2012 年度以降測定されていない地点を多く含んでおり、2007 年度には 20 地点のデータが全データと異なる傾向を示したが、期間を通じては燃焼由来と推定されたデータの割合が減少し、PCP 由来と推定されたデータの割合がほとんどを占めるようになっており、概ね同じ傾向を示していると考えられる。

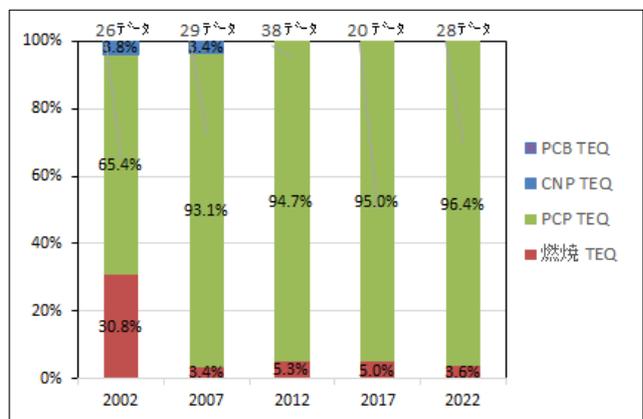


図 2 各年度の主な発生源の割合 (20 地点)

3・2・2 各地点の発生源寄与割合の推移

推算された発生源の寄与割合及び Total-TEQ の推移についてグラフを作成し、グラフの特徴について記したものを、水質測定計画の区分ごとに、2022 年度(又は 2021 年度) の Total-TEQ が大きい地点順に示す。

【利根川流入河川】

《地点 No. 1》

Total-TEQ は 0.19~1.6 pg-TEQ/L で推移しており、環境基準(水質 1pg-TEQ/L 以下)を超えることが多い。PCP 及び CNP 由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は 10~20%程度である。

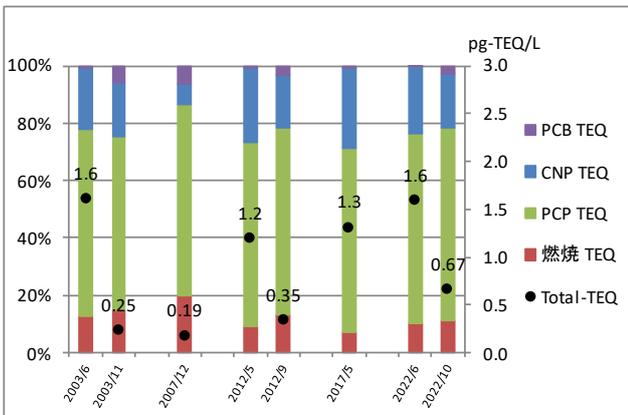


図3 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 1)

《地点 No. 5》

Total-TEQ は 0.19~0.80 pg-TEQ/L で推移しており、PCP 及び CNP 由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は 0~10%程度で推移している。

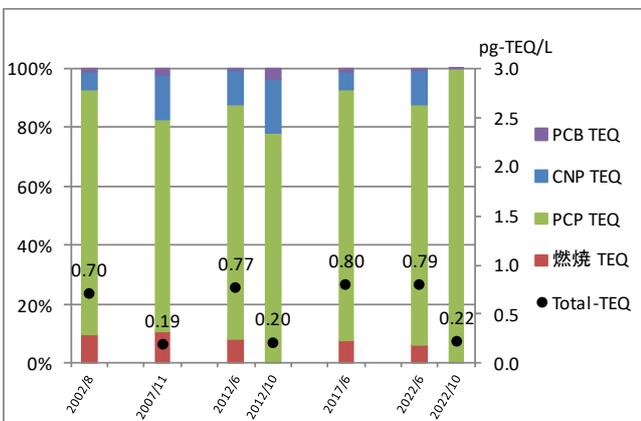


図4 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 5)

《地点 No. 6》

Total-TEQ は 0.24~0.79 pg-TEQ/L で推移しており、PCP 及び CNP 由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は 10~20%程度で推移している。

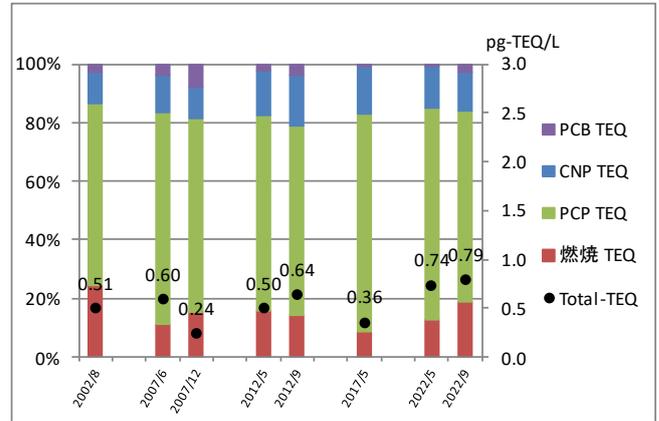


図5 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 6)

《地点 No. 7》

Total-TEQ は 0.13~1.1 pg-TEQ/L で推移しており、環境基準を超えることがある。PCP 及び CNP 由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は 0~10%程度で推移している。

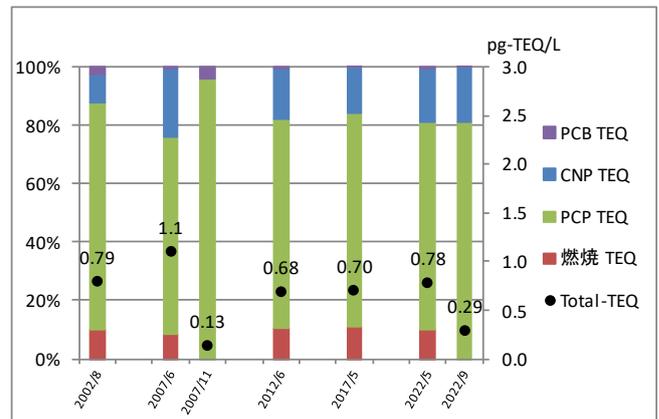


図6 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 7)

《地点 No. 11》

Total-TEQは0.13~2.6 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることが多い。PCP及びCNP由来の寄与割合が40~60%を占め、燃焼由来の寄与割合は10~40%である。

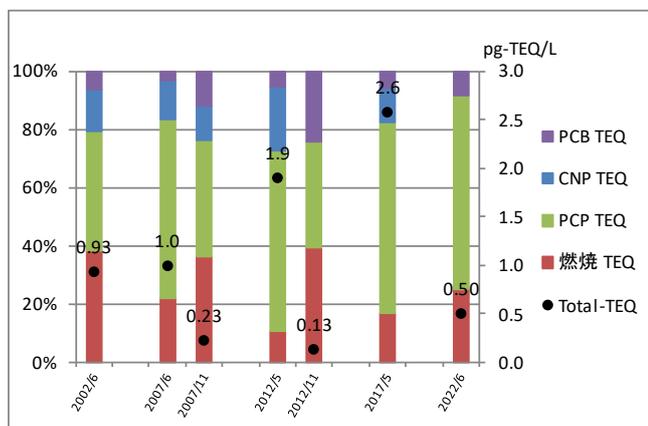


図7 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 11)

《地点 No. 12》

Total-TEQは0.27~0.77 pg-TEQ/Lで推移しており、PCP及びCNP由来が寄与割合のほとんどを占めるが、CNP由来の割合は漸減している。燃焼由来の寄与割合は10%程度である。

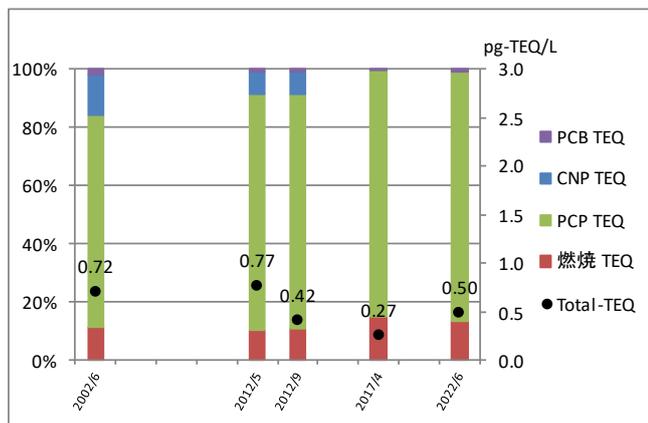


図8 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 12)

《地点 No. 14》

Total-TEQは0.18~0.78 pg-TEQ/Lで推移しており、PCP及びCNP由来が寄与割合の70~80%程度を占める。燃焼由来の寄与割合は2002年度は30%程度であったがその後漸減し、2022年度は11%まで減少した。

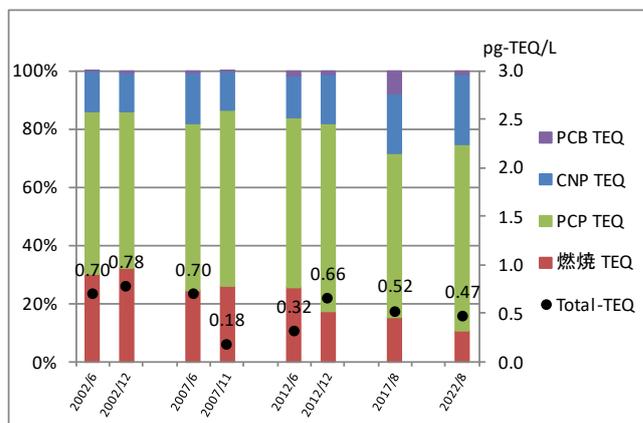


図9 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 14)

《地点 No. 17》

Total-TEQは0.29~1.0 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることがある。2002年度には燃焼由来の寄与割合が50~60%を占めていたが、2012年度以降は30~40%である。

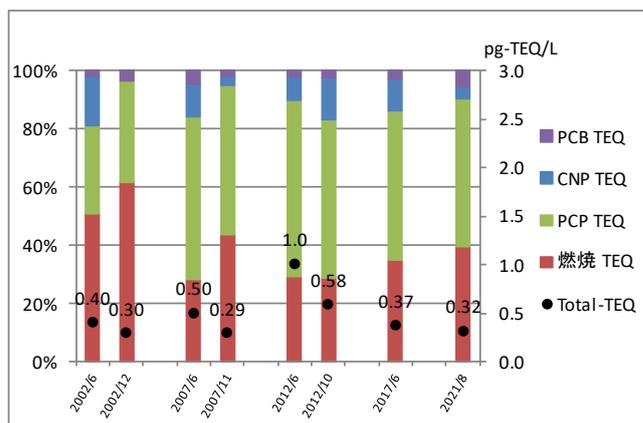


図10 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 17)

《地点 No. 18》

Total-TEQは0.13~2.6 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることがある。2002年度には燃焼由来の寄与割合が40~70%だったが、2007年度以降は20~30%程度であり、PCP及びCNP由来の寄与割合が増加している。

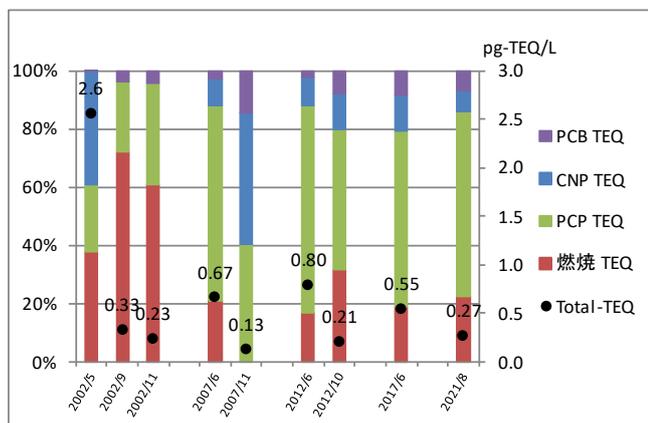


図 1.1 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 18)

《地点 No. 19》

Total-TEQは0.15~0.74 pg-TEQ/Lで推移しており、2002年度冬季に燃焼由来の寄与割合が60%を超えたほか、2012年度にも30%を超えるなど、燃焼由来の寄与割合が高めであったが、2021年度にはPCP由来の寄与割合が90%程となり、燃焼由来の寄与割合は0となっている。

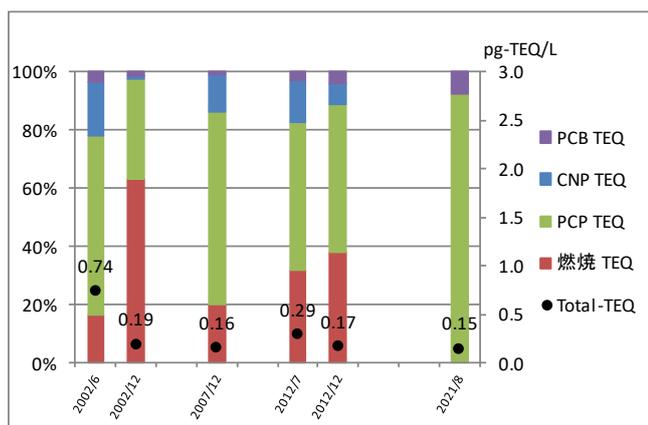


図 1.2 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 19)

【九十九里海域流入河川】

《地点 No. 2》

Total-TEQは0.16~1.7 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることがある。2002年度冬季には燃焼由来が寄与割合の50%近くを占めたが、2007年度以降はPCP及びCNP由来が寄与割合の80%以上を占め、2022年度では燃焼由来の寄与割合は10%台に減少している。

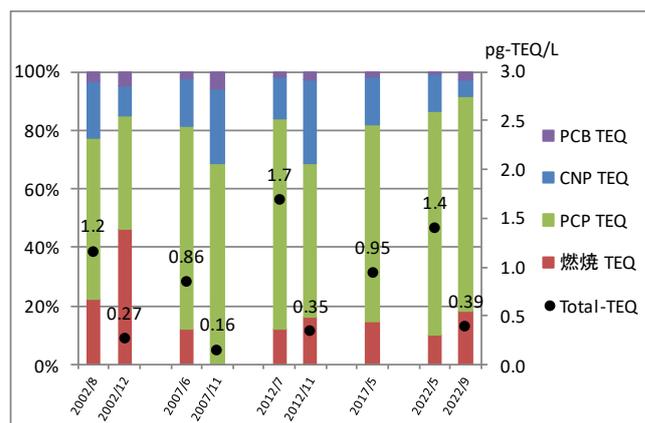


図 1.3 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 2)

《地点 No. 3》

Total-TEQは0.17~1.3 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることがある。PCP及びCNP由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は2002年度には20~30%だったが徐々に減少し、2022年度は夏季が8%、秋季が0となっている。

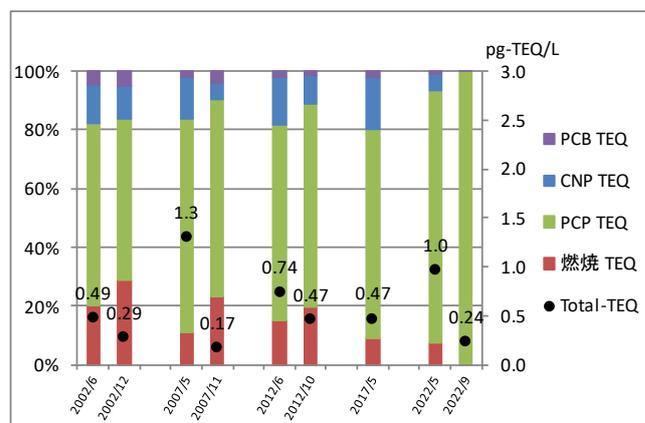


図 1.4 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 3)

《地点 No. 4》

Total-TEQは0.24~1.7 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることが多い。PCP及びCNP由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は0~10%程度で推移している。

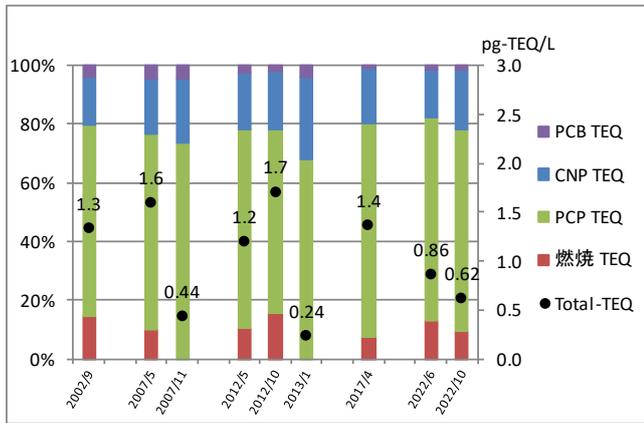


図 1 5 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 4)

《地点 No. 8》

Total-TEQは0.20~1.7 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることがある。2002年度は燃焼由来の寄与割合が40%程度だが、2012年度以降はPCP及びCNP由来が寄与割合の大部分を占める。

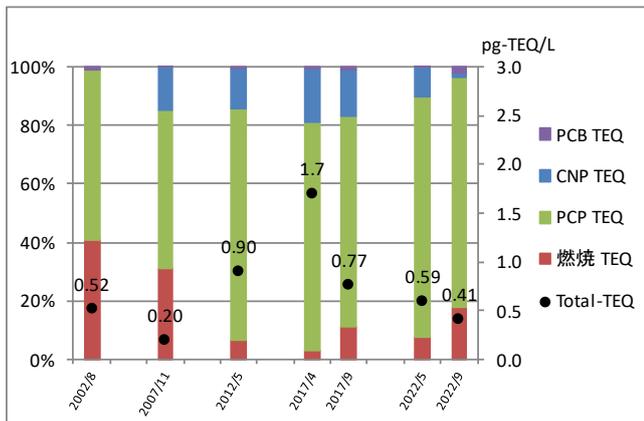


図 1 6 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 8)

《地点 No. 9》

Total-TEQは0.15~0.69 pg-TEQ/Lで推移しており、PCP及びCNP由来が寄与割合のほとんどを占める。燃焼由来の寄与割合は2002年度に20%程度、2007年度冬季に30%程度であったが、2012年度では15%程度、2017年度では10%程度と減少し、2022年度は0となっている。

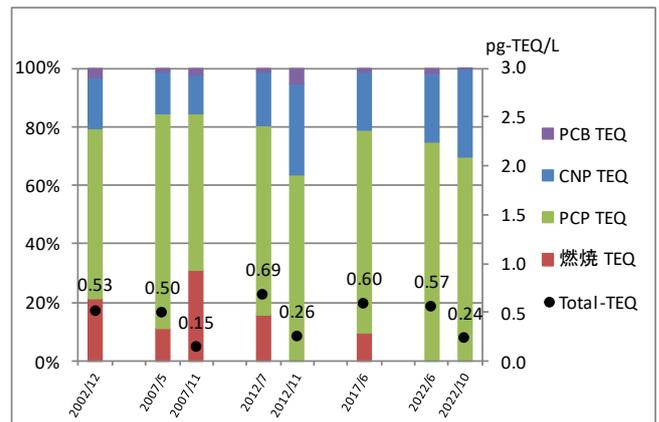


図 1 7 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 9)

《地点 No. 10》

Total-TEQは0.17~0.51 pg-TEQ/Lで推移しており、2002年度から2007年度にかけてはPCP由来の寄与割合が50%程度、燃焼由来の寄与割合が40%程度だったが、2012年度以降は燃焼由来が徐々に寄与割合を減らすとともにPCP及びCNP由来の寄与割合が相対的に増加し、2017年度以降は寄与割合のほとんどが農薬由来となっている。

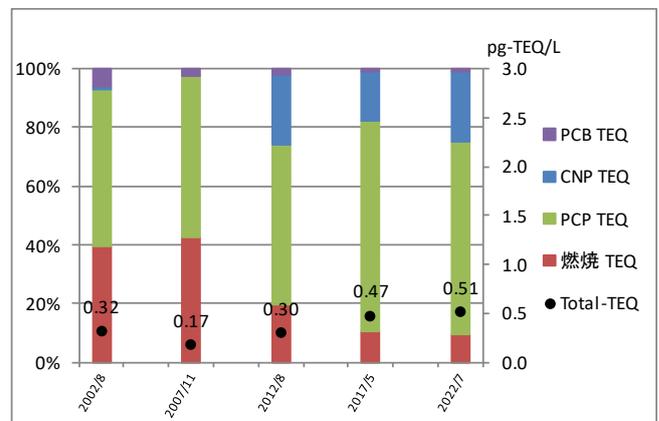


図 1 8 Total-TEQ 及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 10)

《地点 No. 15》

Total-TEQは0.17~1.1 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることがある。2002年度秋季には燃烧由来の寄与割合が50%程度を占めたが、2007年度以降はPCP及びCNP由来が寄与割合の多くを占めるのに伴って、燃烧由来の寄与割合は漸減し、2022年度秋季は0となった。

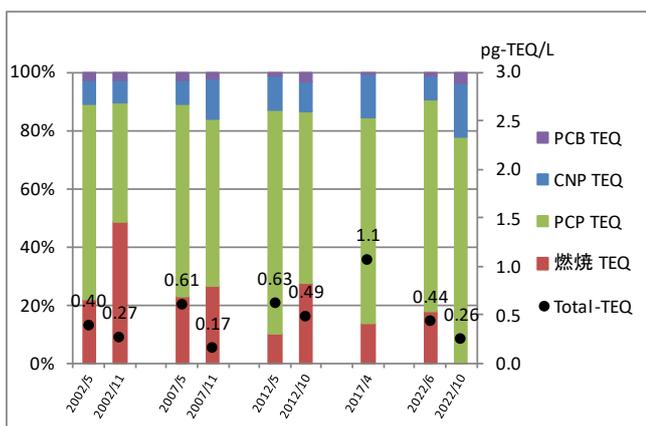


図19 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 15)

《地点 No. 16》

Total-TEQは0.11~0.93 pg-TEQ/Lで推移しており、2001年度には燃烧由来の寄与割合が20%を超えていたが、2022年度には0となっており、2017年度以降はPCP及びCNP由来が寄与割合のほとんどを占めている。

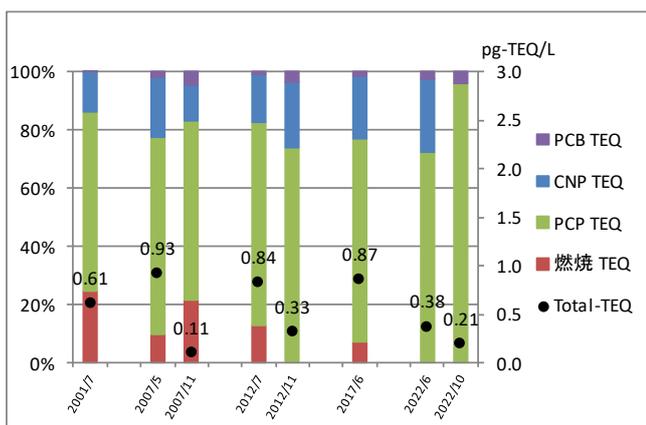


図20 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 16)

【東京湾内房流入河川】

《地点 No. 13》

Total-TEQは0.14~1.6 pg-TEQ/Lで推移しており、環境基準を超えることが多い。2012年度及び2017年度に燃烧由来の寄与割合が数パーセントあるが、PCP及びCNP由来が寄与割合のほとんどを占める。

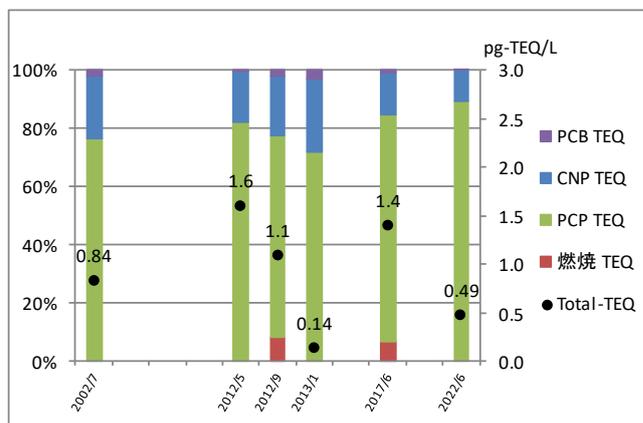


図21 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 13)

【江戸川流入河川】

《地点 No. 20》

Total-TEQは0.066~0.48 pg-TEQ/Lで推移しており、2002年度を除いて燃烧由来の寄与割合が大部分を占め、PCP由来の寄与割合も高めで、他の地点と比較してPCP及びCNP由来の寄与割合が小さい。2022年度では燃烧由来の寄与割合が約85%を占める。

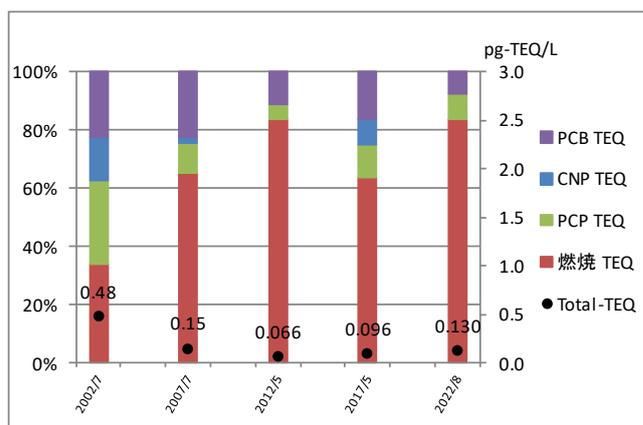


図22 Total-TEQ及び発生源寄与割合の推移(地点 No. 20)

4 考察

4・1 発生源寄与割合の推移

3・1に示した発生源寄与割合の推移において、各年度における主な発生源が燃焼由来であると推定されたデータの割合が減少している。3・2に示した20地点においても同様の傾向を示しており、2002年度に燃焼由来の寄与割合が高いと推定された地点では、その後燃焼由来の寄与割合が減少し、PCPやCNP由来の寄与割合が増加している地点が多い。

PCP及びCNPはそれぞれ1990年と1996年に農薬登録が失効となってからかなりの年月が経過しているにもかかわらず、それまでに使用された量が非常に多いため、それら農薬由来のダイオキシン類が土壌及び底質に吸着して残留している量も多いと考えられ、長期にわたって徐々に溶出することにより河川水中のダイオキシン類濃度の由来として大きな割合を占めていると考えられる。そのため、ダイオキシン類対策特別措置法により焼却炉等の規制が進んだ結果燃焼由来の割合が減少し、相対的に農薬由来の割合が増加したと考えられる。

4・2 流域の特徴と発生源の関係

流域の特徴を見ると、どの地点も水田がPCP及びCNP由来の寄与割合を高め、市街地が燃焼由来の寄与割合を高めていると考えられる。PCP及びCNPは水田除草剤として散布されたことから、水田とその周辺に残留しているダイオキシン類が河川に流入したと予想される。

また、2022年に廃棄物焼却施設等から燃焼により排出されたダイオキシン類は、国内のダイオキシン類の排出量として2002年と比べ9割近く削減されているが⁵⁾、現在も一定程度の燃焼による発生があるため、水田の影響が少ない市街地では相対的に燃焼由来の寄与割合が高くなっていると考えられる。なお、地点No.20のように、推算された燃焼由来のTEQがあまり減少していない地域では、特定の発生源が存在する可能性も考えられる。

4・3 今後の予測及び対応

燃焼由来のダイオキシン類の寄与割合が低下してきていることは、焼却炉等の発生源に対するダイオキシン類発生低減のための施策の効果を示していると考え

られる。一方、県内河川中のダイオキシン類は水田土壌の影響が大きいことが報告されており、2022年度においてもPCP及びCNP由来のダイオキシン類の寄与割合が高い。このことは、使用中止となってからかなりの年月が経過しても耕作地の土壌や河川の底質に多くのダイオキシン類が残留していることを示しており、これらのダイオキシン類は今後も一定量が河川水に流入・溶出してくると考えられる。

また、他県においても、指標異性体法による推算の結果、河川水中のダイオキシン類濃度へのPCPの寄与割合が高いことや、時間を経て燃焼由来の寄与割合が減少する傾向が見られたことが報告されており⁶⁾、本県も他地域と類似した状況であるといえる。

高濃度でダイオキシン類が検出される地点においては、PCP及びCNP由来の寄与割合が高い場合が多いことから、上流に耕作地から継続的に土粒子が流入する箇所や、底質に高濃度でダイオキシン類が残留している箇所が存在する可能性がある。土粒子の流入を少なくすることや、高濃度の残留が認められる土壌・底質を除去する等により、河川水中のダイオキシン類濃度を低減できる可能性があり、それらの箇所の有無の調査及び対策の検討等が積極的な対応のひとつである。

5 謝辞

指標異性体法による解析を行うに当たり、解析用のワークシートを提供いただいた埼玉県環境科学国際センターの養毛氏及び大塚氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 吉澤正, 強口英行, 石渡康尊, 半野勝正, 仁平雅子, 小林廣茂, 依田彦太郎: 公共用水域水質のダイオキシン類環境基準値超過原因に関する調査—かんがい期, 非かんがい期との比較—. 全国環境研会誌, 30 (3), 156-161 (2005).
- 2) Kotaro Minomo, Nobutoshi Ohtsuka, Kiyoshi Nojiri, Shigeo Hosono, Kiyoshi Kawamura: Apportionment of TEQs from four major dioxin sources in Japan on the basis of five indicative congeners, *Chemosphere*, 81 (8), 985-991 (2010).
- 3) Kotaro Minomo, Nobutoshi Ohtsuka, Shigeo

Hosono, Kiyoshi Nojiri, Kiyoshi Kawamura: Seasonal change of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs in the water of Ayase River, Japan: Pollution sources and their contributions to TEQ, *Chemosphere*, 85 (2), 188-194 (2011).

4) 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好: 指標異性体を用いた総 TEQ の推算方法とダイオキシン類測定における品質管理への利用. *環境化学*, 21 (1), 79-84 (2011).
5) ダイオキシン類の排出量の目録 (排出インベント

リー): 環境省資料, 2024 年 3 月 29 日

6) 伊賀上芙紗, 長野真紀, 上田精一郎, 鈴木龍一: 異性体指標法による河川水中ダイオキシン類発生源寄与の推算について. *大分県衛生環境センター年報*, 第 39 号, 30-39 (2011).

7) 伊藤耕二: 府内における環境中のダイオキシン類濃度の経年変化と発生源解析. *大阪府立環境農林水産総合研究所平成 30 年度研究発表会要旨* (2018)

Inference of sources of dioxins in river water

TSUTSUMI Katsuhiko SHIMIZU Akira

We inferred the sources of dioxins in river water using the indicative congener method. We extracted data every five years from FY2002 to FY2022 and inferred the ratios of the four sources: combustion, PCP, CNP, and PCB. We then analyzed trends in the contribution of each source at both overall and individual measurement points. Although the contribution of PCP accounted for the majority in all years, the contribution ratio of combustion decreased in FY2022 compared to FY2002. This is likely due to the tightening of regulations on incinerators by law. In contrast, the contribution ratio of PCP and CNP is relatively increased. This indicates that dioxins derived from PCP and CNP, which were used as herbicides in paddy fields in the past, continue to have a long-term impact.

Key Words : Dioxins, River water, Indicative congener, PCP, Paddy fields